Aus dem Pathologisch-Anatomischen Institut
der Universität Erlangen-Nürnberg
Direktor: Prof. Dr. E. Müller

# Quantitative Untersuchungen an Lungenstauben mit der Differentialthermoanalyse

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Medizinischen Fakultät
der
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

Vorgelegt von
Dietrich Kahre
aus Berlin

1963

D 29

1963 № 199

Dekan: Prof. Dr. Adolf Windorfer

Referent: Prof. Dr. Erich Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 5. 3. 1963

BEITRÄGE
ZUR
SILIKOSE - FORSCHUNG
Sonderband

# Grundfragen aus der Silikoseforschung

**Fünfter Band**

**Sonderdruck**

Zusammengestellt von

**H. J. Einbrodt, E. Fritze und W. T. Ulmer**
**Göttingen und Bochum**

Herausgegeben von der Hauptverwaltung der Bergbau-Berufsgenossenschaft in Bochum

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Beitr. Silikose-Forsch. S-Bd Grundfragen Silikoseforsch. Bd 5 (1963) S. 113/125

Aus dem Pathologisch-Anatomischen Institut der Universität
Erlangen-Nürnberg (Direktor Prof. Dr. E. Müller)

# 9. Quantitative Untersuchungen an Lungenstauben mit der Differentialthermoanalyse*)

von H. Otto und D. Kahre

*Zum 80. Geburtstag von Herrn Prof. Dr. Thomas*

## A. Einleitung

Die Bestimmung der in einer Lunge abgelagerten Staubmenge ist nicht nur von theoretischem Interesse, sondern oft auch von praktischem Nutzen für die Begutachtung des Einzelfalles. Untersuchungen von Lungenstauben ermöglichen darüber hinaus in besonderem Maße einen Vergleich der Staubart, Staubqualität und Teilchengröße mit der am Arbeitsplatz ermittelten Staubzusammensetzung. Gemessen am Aufwand zur technischen Überwachung staubgefährdeter Arbeitsplätze sind korrespondierende Untersuchungen an Lungenstauben leider nur weit weniger üblich, obwohl doch gerade sie die eigentliche Noxe der Staublungenerkrankung in Art, Menge und Teilchenspektrum am überzeugendsten demonstrieren. Als Beitrag zur Methodik der qualitativen Untersuchung von Lungenstauben soll im folgenden berichtet werden über Bestimmungen des Quarzanteils durch das Verfahren der Differentialthermoanalyse (DTA). Die Anregung, gerade die DTA anzuwenden, ergab sich aus dem Umstand, daß überwiegend Lungenstaube aus der keramischen und Porzellanindustrie zur Verfügung standen, in der für die Rohmaterialuntersuchung die DTA routinemäßig angewendet wird.

## B. Geschichte und Grundprinzip der DTA

Die erste thermische Analyse wurde 1887 von Le Chatelier[2, 3] durchgeführt. Er erhitzte einen Ton gleichmäßig unter ständiger Kontrolle der Substanztemperatur und stellte eine Verlangsamung des Temperaturanstieges fest, die bei 770° C beendet war. Le Chatelier[2, 3] deutete diesen endothermen Prozeß als Wasserabgabe. Der Vorgang war irreversibel, aber jeder gleichartige Ton zeigte unter gleichen Bedingungen gleiche Charakteristica. Andere Tonminerale lieferten ebenfalls für sie charakteristische Temperaturabläufe. Damit war die Möglichkeit gegeben, bestimmte Minerale durch das Verhalten der Temperatur bei Aufheizung und Abkühlung zu identifizieren. Auch Quarz zeigt bei 573° C einen thermischen Effekt, bei Aufheizung endotherm, bei Abkühlung exotherm. Es handelt sich um die reversible Umwandlung von $\alpha \rightleftarrows \beta$ Quarz. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurde von Roberts-Austen[19, 20, 21] die Differentialthermoanalyse entwickelt. Er erhitzte neben der Probe im gleichen Ofen eine Substanz, die sich thermisch inert verhielt. Mit je einem Thermoelement wurde die Temperatur in beiden Substanzen gemessen und Differenzen registriert (Differentialthermokurve). Außerdem diente ein Element zur Kontrolle der gleichmäßigen Aufheizung. Apparative Verbesserung durch Kurnakow[10] und Le Chatelier-Saladin[4] machten die Methode voll einsatzfähig.

*) Die Arbeit wurde durchgeführt mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

**C. Beschreibung der Apparatur**

Wir arbeiteten mit einem, nach diesen Grundprinzipien gebauten Gerät der Fa. Gebr. Netzsch, Selb, bestehend aus:

1. dem Temperatursteuergerät 406 mit Transduktor,
2. dem Ofengestell mit Ofen, Meßkopfhalterung und Meßkopf,
3. einem Registriergerät in Form eines Lichtpunktlinienschreibers.

Die Aufheizgeschwindigkeit und die Abkühlung des Ofens ist programmgesteuert, d. h., geforderte Temperaturänderungen des Ofens pro Zeiteinheit sind am Steuergerät einstellbar. Die in den Thermoelementen des Meßkopfes entstehenden Thermospannungen werden zum Registriergerät geleitet und dort mit Hilfe von Spiegelgalvanometern auf einer rotierenden Trommel photographisch registriert.

Das entwickelte Registrierblatt zeigt:

a) den Verlauf der Differentialthermospannung,
b) den Temperaturverlauf,
c) eine waagerechte Bezugslinie.

S. Abb. 1.

Für die Untersuchung unserer Pulvergemische wurde in der Regel eine Aufheizungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit von 10° C/min gewählt. Nach orientierenden Vorversuchen wurden zwei verschiedene Typen von Nickelmeßköpfen mit Pt-Pt.Rh-Elementen verwendet: einer mit Bohrungen von 8,0 × 7,0 mm ⌀ (= ca. 300 mg Füllung) und einer mit Bohrungen von 8,0 × 6,0 mm ⌀ (ca. 200 mg Füllung). Es erwies sich, daß die Beschränkung auf 200 mg Einwaage noch keine merkliche Heraufsetzung der Fehlerbreite bedingte. Als Inertsubstanz wurde teils bei 1400° C gebranntes Kaolin, überwiegend aber $Al_2O_3$ (Merck, pro analysi, 1100° C gebrannt) verwendet. Inertsubstanz und Untersuchungssubstanz wurden fest in die Bohrung gestopft, selbstverständlich unter Schonung der empfindlichen Thermoelemente.

Die Empfindlichkeit des Spiegelgalvanometers für die Differentialthermospannung im Registriergerät konnte in verschiedenen Stufen eingestellt werden. Wir benutzten für den Quarznachweis meist die höchste Empfindlichkeit.

Um die Apparatur zu eichen, wurden Testsubstanzen nach folgenden Gesichtspunkten hergestellt:

1. Wie hoch ist der Ausschlag bei verschiedener Quarzkonzentration in Pulvergemischen? Welche Minimalkonzentration ist noch eindeutig nachweisbar?
2. Wie weit gelingt der Nachweis bei verschiedenen Feinheitsgraden des Quarzmehles?
3. Welchen Einfluß hat die thermisch neutrale Inertsubstanz — 1400° C gebranntes Kaolin oder $Al_2O_3$ pro analysi (1100° C gebrannt) — auf den Quarznachweis?

Zur Herstellung der Eichsubstanzen wurde Quarzmehl in der Korngröße 2—6 $\mu$ aus Dörentruper Quarzmehl Nr. XII in Atterberg-Zylindern ausgeschlämmt und in steigender Konzentration mit Inertsubstanz gemischt, niedrigste Quarzkonzentration 0,5 %, maximale 100 %.

Die Mischungen wurden mit 99%igem Alkohol aufgeschlämmt und verrührt, womit eine gleichmäßige Verteilung erreicht werden sollte. Nach grober Trocknung unter dem Föhn wurde im Brutschrank bei 110° C in 100 Minuten vollständig getrocknet. Vor dem Einfüllen in den Meßkopf wurden alle Substanzen durch ein Prüfsieb 0,09 DIN 4188 passiert, um evtl. entstandene Konglomerate zu eliminieren. Gleichprozentige Mischungen wurden mit einem Quarzmehl von kleiner als 2 $\mu$ Partikelgröße und von einem Quarzmehl (Dörentrup) des Feinheitsgrades XII (Fabrikationsbezeichnung) hergestellt.

Bei der Auswertung der mit dem Lichtpunktlinienschreiber geschriebenen Kurven fällt auf, daß außer der feststehenden Null-Linie keine Parameter gegeben sind. Von der Null-Linie sollte eigentlich die Temperaturkurve beginnen. Meist liegt sie jedoch im Anfangsbereich unterhalb der Null-Linie, so daß man für die Auswertung einer Kurve eine Parallele zur Null-Linie ziehen muß, die den Beginn der Temperaturkurve tangiert. Sie bezeichnen wir als Basislinie. S. Abb. 1.

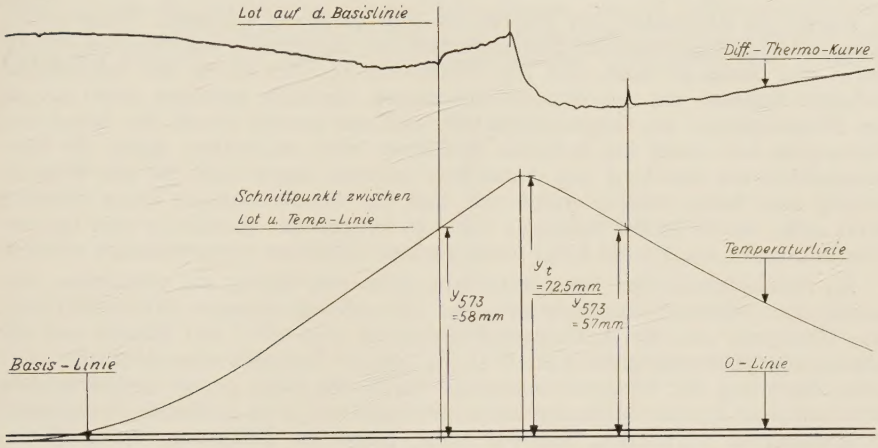


Abb. 1: Temperaturberechnung einer DTA-Kurve (s. Text).

Für die rechnerische Ermittlung der erreichten Maximaltemperatur wird von der Spitze der Quarzzacke das Lot auf die Basislinie gefällt. Dabei wird an einem bestimmten Punkt die Temperaturlinie geschnitten. Mit der Entfernung Schnittpunkt des Lotes mit der Temperaturlinie-Basislinie, im Beispiel 58 mm im aufsteigendem Bereich, die wir als y 573 (Aufheizung) bezeichnen, gehen wir

in die Formel $v_t = \dfrac{y_t \cdot 4{,}84}{y\ 573}$

wobei $y_t$ = Ordinatenlänge bei Temperatur t ist
$v_t$ = Thermospannung bei Temperatur t ist.

In unserem Fall ist $y_t$ = 58 mm, $v_t$ = 4,84 mV, was aus der für die Apparatur errechneten Tabelle DIN 43710 zu entnehmen ist.

Soll die Temperatur für einen bestimmten Punkt der Kurve berechnet werden, z. B. den Scheitelpunkt der Temperaturlinie, so wird der Abstand von der Basislinie gemessen, in unserem Fall 72,5 mm; es ergibt sich

$$v_t = \frac{y_t \cdot 4{,}84}{y\ 573} = \frac{72{,}5 \cdot 4{,}84}{58} = 6{,}05\ \text{mV}$$

Damit ist die Thermospannung für diesen Punkt berechnet. Um die dazu gehörende Temperatur zu ermitteln, wird in der Tabelle der nächsthöhere und der nächstniedrige mV-Wert aufgesucht. In diesem Fall:

| | | |
|---|---|---|
| | 6,16 mV | für 700° C |
| — | 5,63 mV | für 650° C |
| Diff. | 0,53 mV | für 50° C |
| | 0,01 mV | für 1° C |

Durch Subtraktion des niederen vom höheren Wert ergibt sich eine Differenz von 50° C. Aus ihr wird der Wert für 1° C berechnet. Jetzt wird vom errechneten mV-Wert der niedrige mV-Wert subtrahiert und durch den mV-Wert für 1° C dividiert.

$$x = \frac{6{,}05 - 5{,}63}{0{,}01} = \frac{0{,}42}{0{,}01} = 42^\circ\,C$$

Wenn zu der dem niederen mV-Wert entsprechenden Temperatur t = 650° C die gefundenen 42° C addiert werden, erhält man als Spitzentemperatur 692° C.

Durch die Anordnung im System ist eine Differenz zwischen Temperaturlinie und der Temperatur im Spitzenbereich der Quarzzacke gegeben. Ein Schnitt durch den Meßkopf zeigt, daß die Wärme an das nur durch die Schutzhülse gedeckte Element für die Temperaturmessung schneller gelangen kann als an die Elementperlen im Substanzbehälter, weil sie hierbei durch die Wand des Meßkopfes und durch die Substanz behindert wird. Außerdem spielt die Pakkungsdichte der Substanz und damit eine Isolation durch Luft für die Wärmeleitung eine Rolle. Daraus ergibt sich, daß die Temperaturlinie einen höheren Wert zeigt, als er in der Substanz vorliegt. Umgekehrt verhält es sich bei der Abkühlung. In der Praxis kann diese geringe Differenz vernachlässigt werden.

Im Scheitelpunkt der Temperaturlinie zeigt sich häufig ein plötzliches Absinken der Differentialthermokurve. Das läßt sich auf folgende Weise erklären: Der Übergang von der Aufheizgeschwindigkeit von 10° C pro Minute auf die Abkühlungsgeschwindigkeit von 10° C pro Minute bedeutet eine plötzliche, sehr hohe Änderung des Temperaturanstiegs. Durch die nicht immer gewährleistete Symmetrie im System Meßsubstanzen/Meßkopf/Ofen sind bleibende dynamische Unsymmetrien vorhanden, die auf diese plötzliche Änderung der Aufheizgeschwindigkeit von + auf — Werte ansprechen. Von der größten Bedeutung hierbei wird im allgemeinen sein, daß die Untersuchungssubstanz und die Inertmasse sich in ihrem thermischen Verhalten nicht vollständig gleichen.

Nachdem von vornherein eine Nachweisgenauigkeit von unter 10 % Quarz in einem Pulvergemisch gefordert wurde, weil die Methode sonst für Lungenstaube aus der Porzellanindustrie ungeeignet gewesen wäre, bestand die größte Schwierigkeit in der Beseitigung einer Kurvenunruhe, die sich auch bei Inert gegen Inert fand, also Registrierschwankungen des Gerätes entsprach. Da die Höhe einer Quarzzacke von 5 % bis 10 % in diesen — sich auf die ganze Differentialthermokurve erstreckenden — Registrierschwankungen völlig untergehen konnte, war ein ruhiger Kurvenverlauf für die Ausnutzung der im Gerät vorhandenen Meßgenauigkeit von ausschlaggebender Bedeutung. Die sorgfältigste Beachtung einer ganzen Reihe von Faktoren erwies sich als notwendig: Annäherung des Thermoelementes für die Messung der Ofentemperatur auf eine Perlenbreite an die Ofenwand, sorgfältige Zentrierung des Meßkopfes in Ofenmitte in axialer und vertikaler Hinsicht, Ausschaltung von Netzschwankungen, die die Regulationsbreite des Steuergerätes überschreiten, Vermeidung von Erschütterungen des Registriergerätes, stärkeren Temperaturschwankungen der Raumumgebung und von Durchzug. Jeder Meßkopf, auch bei gleichen Konstruktionsdaten, zeigt seinen ihm eigenen Kurvenverlauf, allerdings ohne Auswirkungen auf die Höhe des Ausschlages bei gleichen Quarzkonzentrationen.

**D. Ergebnisse und Testmessungen**

Schon bei der orientierenden Auswertung der Testkurven fiel auf, daß die Zackenhöhe in etwa proportional dem prozentualen Quarzgehalt des Gemisches war. Um das zu objektivieren, erprobten wir zwei Verfahren der Berechnung:

1. Die Flächenmessung mit Hilfe der 45°-Tangente,

2. Die Messung der Anstiegsstrecke der Zacke.

Für die Auswertung wurde meist nur die Quarzzacke im absteigenden Temperaturbereich benutzt, weil auch bei optimaler Kurve der absteigende Kurvenast in jedem Fall ruhiger ist als der aufsteigende. Die Quarzzacke ist deshalb absteigend idealer und für genaue Messungen geeigneter.

Ad 1.

Bei der Flächenmessung mit Hilfe der 45°-Tangente zeichneten wir unterhalb der Quarzzacke eine Linie ein, die die Basislinie im Winkel von 45° schnitt. Dann wurde die Parallele zu dieser Linie gesucht, die die Differentialthermokurve in dem Punkt tangierte, wo sie in die Quarzzacke überging. Dadurch entstand ein Dreieck, das aus der Anstiegstrecke der Quarzzacke, der Abstieg-

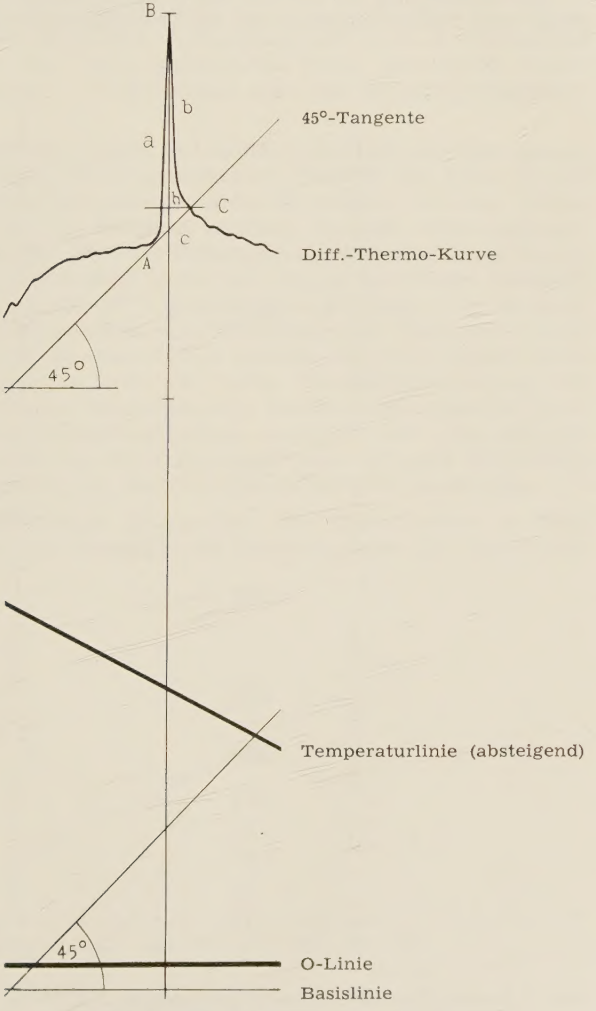


Abb. 2: Beispiel für die Auswertung mit Hilfe der 45°-Tangente.

strecke der Quarzzacke bis zu dem Punkt, wo sie von der 45°-Tangente geschnitten wurde, und der 45°-Tangente selbst bestand. In diesem Dreieck A B C bestimmten wir die Höhe und errechneten nach der Formel $a \cdot \frac{h}{2}$ den Flächeninhalt S. Abb. 2.

Ad 2.

Bei der Messung der Anstiegslinie der Quarzzacke von dem Punkt, wo sie gradlinig ansteigt, bis zu ihrer Spitze erhielten wir Werte, die bei Anstieg des Quarzgehaltes um 1 % um 0,5 mm wuchsen. S. Abb. 3, Abb. 4a, 4b.

Da letztere Methode zeitsparender war und für unsere Untersuchungen einen ausreichenden Genauigkeitsgrad aufwies, gaben wir ihr in der Auswertung den Vorzug.

Die Auswertung der Kurven von Testsubstanzen mit bekanntem Quarzgehalt ergab eine Meßgenauigkeit, die bis 10 % Quarzanteil bei ± 1 % lag, um dann

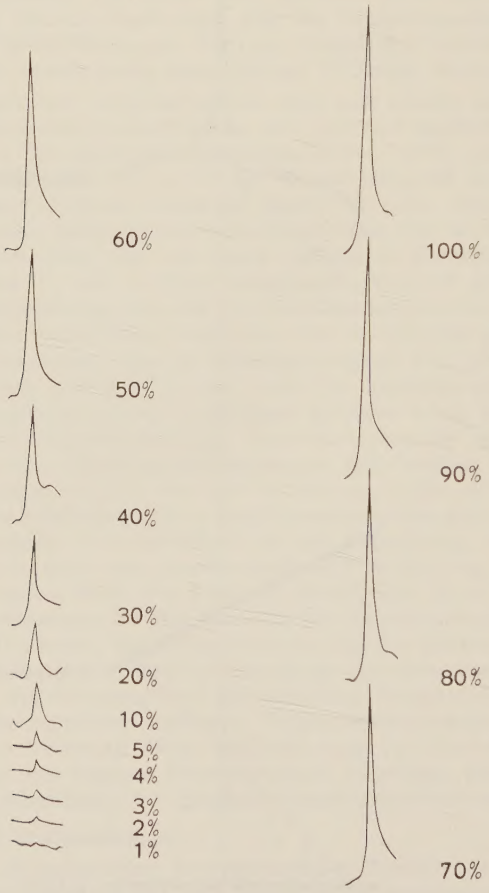


Abb. 3: Zackenhöhe bei 1 %—100 % Quarzgehalt
Testsubstanz: Quarz 2—6 $\mu$ in 1400° Kaolin
Inert: 1400° Kaolin
(Verkleinerung 2:3)

mit steigendem Quarzgehalt zu einer Fehlerbreite von ± 5 % anzusteigen, insbesondere in den hohen Quarzkonzentrationen. Die Testmischungen Kaolin/Quarz führten bei röntgenographischen Vergleichsbestimmungen zu einem um 2—3 % höheren Quarzanteil, weil ein Quarzanteil des gebrannten Kaolins von 2—3 % in den Zählrohraufnahmen mitbestimmt worden war. Durch Verwendung des Kaolins bei der DTA sowohl zum Zumischen als auch als Inertsubstanz kann sich dieser auf beiden Seiten beigemischte Quarzanteil völlig ausgleichen. Sowohl mit gebranntem Kaolin als auch mit $Al_2O_3$ als Inert- und Mischsubstanz war eine Quarzkonzentration von 1 % im Testgemisch eindeutig auch der Menge nach bestimmbar, selbst 0,5 % Quarz ermöglichten noch bei 573° eine Identifizierung bei Lupenbetrachtung der Kurve. Voraussetzung für die Bestimmung dieser geringen Quarzkonzentration ist allerdings ein ruhiger Kurvenverlauf. Optimale Voraussetzungen konnten wir in dieser Hinsicht für Minimalkonzentrationen dadurch schaffen, daß wir nach dem Aufheizen des Ofens den Transduktor und die Stromzufuhr zum Ofen abschalteten und einen Kurvenverlauf beim spontanen Abkühlen des Ofens registrierten. Diese absteigende Kurve war zwar nicht absolut linear — dafür zeigte sich aber keinerlei Registrierunruhe mehr.

Die unerwartet hohe Meßgenauigkeit, insbesondere auch bei geringen Quarzkonzentrationen, war geeignet, einen wesentlichen Nachteil der DTA für die Untersuchung von Lungenstauben auszugleichen: Es werden für eine Untersuchung wenigstens 200—300 mg Substanz benötigt. Es muß zwar angenommen werden, daß die Forderung nach der Untersuchungsmöglichkeit noch geringerer Probenmengen auch konstruktiv lösbar ist, die phasenoptische Orientierung mit einer Erwartung von 10—20 % Quarzanteil berechtigte aber bei spärlichen Lungenstaubproben zum Mischen mit Inertsubstanz im Verhältnis 1:1, 1:2 oder evtl. auch mehr, wobei nicht einmal ohne weiteres eine zunehmende Meßungenauigkeit unterstellt werden kann. Bei hohen Quarzkonzentrationen der Untersuchungssubstanz kann das Beimischen von Inertsubstanz sogar zu höherer Meßgenauigkeit führen. Selbstverständlich empfiehlt sich eine phasenoptische Orientierung, um nicht bei einer Probe mit sehr geringem Quarzanteil durch zusätzliches Mischen unter die Nachweisgrenze der DTA zu geraten.

Die Untersuchung verschiedener Korngrößen des Quarzpulvers in Testmischungen ergab zunächst beim Vergleich des Feinheitsgrades XII (Dörentrup)

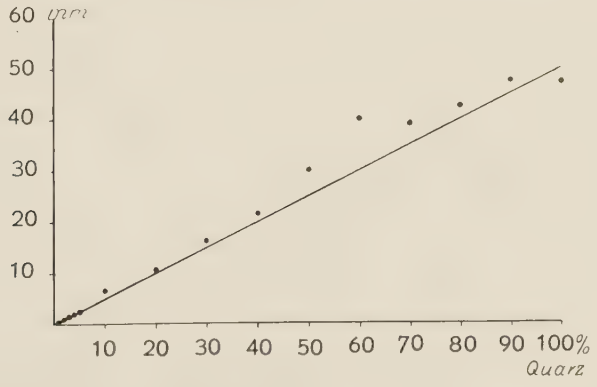


Abb. 4a: Maximalabweichung der DTA-Zacken
(Anstiegsmessung im absteigenden Temperaturbereich)
bei Quarz — Testgemischen > 2 μ

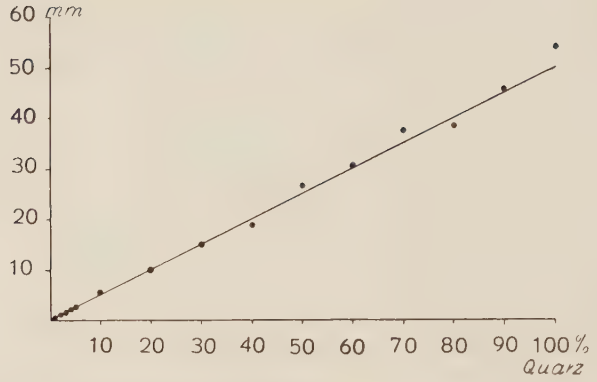


Abb. 4b: Mittelwertabweichung der Zackenhöhe (12 Messungen) für Quarz — Testgemische > 2 μ

und einer Schlämmfraktion von 2—6 μ Korngröße keine signifikanten Unterschiede. Dagegen zeigte eine Fraktion < 2 μ nicht den vollen Nachweis der vorgegebenen Quarzkonzentration.

Auf ähnliche Erfahrungen ist im Fachausschußbericht Nr. 12 der Deutschen Keramischen Gesellschaft [9] hingewiesen worden. Es ergibt sich damit der für die Untersuchung von Lungenstauben sehr wesentliche Umstand, daß bei Korngrößen überwiegend von 2 μ und kleiner die DTA zu niedrige Werte liefert. Es ist nach Lage der Dinge sehr zu vermuten, daß mit weiterer Abnahme der Korngröße der Fehler größer wird.

**E. Untersuchung von Lungenstauben**

Für vergleichende Untersuchungen an Lungenstauben standen etwa 400 verschiedene Lungenstaube, zumeist aus der keramischen Industrie, zur Verfügung. Die Lungenstaube waren in enger Anlehnung an die Formamidmethode von Thomas und Stegemann [23] aus den Lungen zurückgewonnen worden, zunächst nur mit quantitativer Bestimmung des Gesamtstaubes pro Lunge (Otto [13, 15, 16]). Vom Gesamtstaub war die verbrennbare Komponente durch fraktionierte Veraschung (Otto und Winzer [17]) oder mit einer Thermowaage eliminiert, Heizmaximum 650° C. Vom unverbrennbaren Mineralrückstand der Lungenstaube war in jedem Fall eine orientierende phasenoptische Quarzbestimmung bekannt, auch in bezug auf die vorherrschende Teilchengröße. Der DTA auf den Quarzanteil ging ferner in der Regel voraus eine Untersuchung auf Kaolinit mit Heizmaximum 975° C bei 1/6 Empfindlichkeit. Auf den Kaolinit-Nachweis durch die DTA soll nicht näher eingegangen werden. Kaolinit zeigt nur einen irreversiblen exothermen Effekt im Aufheizen.

Zur Homogenisierung wurden auch die Lungenstaube in einem Mörser zerrieben und schließlich durch ein Prüfsieb 0,09 DIN 4188 gegeben. Dadurch sollte eine Aggregatbildung vermieden werden, um eine größere Packungsdichte beim Einstopfen in die Bohrung und damit eine bessere Leitung der thermischen Reaktion an das Thermoelement zu erzielen.

Um die mit der DTA gewonnenen Prozentgehalte an Quarz prüfen zu können, wurden ausgewählte Staube mit Hilfe der röntgenographischen Methode bei verschiedenen Untersuchern kontrolliert. Hierbei ergab sich, daß die DTA-Werte stets um ca. — 1 %, maximal — 8 % unter den Röntgenwerten lagen.

Die hohen Differenzen traten nur bei Stauben auf, die phasenoptisch als „sehr feinkörnig" bezeichnet waren bzw. den Vermerk trugen „viele Partikel unter der optischen Erkennbarkeitsgrenze". Da wir auch bei den Testuntersuchungen in der Korngröße kleiner als 2 $\mu$ nicht den vollen Quarzgehalt darstellen konnten, sehen wir die Erklärung für diesen Fehlwert im Bereich der kleinsten Teilchen.

Die Differenz der DTA-Werte zu den mit Hilfe der Röntgenmethode gewonnenen Ergebnissen läßt nach Robert C. Mackenzie[12] "The differential thermal investigations of clays" zwei Deutungen zu:

1. Quarzkristalle von kleiner als 1,3 $\mu$ werden beim Zerkleinern von einer sog. „Nicht-Quarz-Schicht" überzogen, die nach Dempster und Ritchie[5, 6] durch Behandlung mit Hochfrequenz „wegradiert" werden kann. Proben, die nach 17stündigem Mahlen nur noch 18 % Quarz in der DTA zeigten, ergaben nach dem „Radieren" wieder 99—100 %.
2. Es wird vermutet, daß es in Quarziten Bestandteile gibt, die zwar röntgenographische und optische Charakteristica — ähnlich wie Quarz — haben, aber keinerlei thermischen Umkehreffekt zeigen. Die Beantwortung dieses Problems erwartet Mackenzie[12] von zukünftigen Arbeiten.

Boyer[1] erhielt ähnliche Resultate einer „Restitution" von feinkörnig gemahlenem Quarz auf volle Erwartungswerte durch Behandlung mit NaOH. Wir konnten diese Ergebnisse nicht bestätigen, die mit der DTA bestimmten Quarzwerte waren durch eine vorherige NaOH-Behandlung der Lungenstaube unbeeinflußbar. Ebenfalls die Testsubstanzen mit Quarz $< 2$ $\mu$ blieben durch NaOH-Behandlung in ihren DTA-Werten unverändert.

Auch O. W. Flörke[7] weist auf die Existenz gestörter Oberflächenschichten auf Quarz hin und erklärt damit den niedrigeren Prozentwert in der DTA im Gegensatz zur röntgenographischen Bestimmung.

Von Interesse war schließlich noch der durch DTA und phasenoptische Immersionsmethode ermittelte Quarzgehalt in bezug auf die verschiedenen Berufssparten der Porzellanindustrie (Massemüller, Dreher, Brenner). Zu diesem Zweck wurden Staube aus Lungen zusammengestellt, deren Träger mindestens 20 Jahre oder länger am gleichen staubgefährdeten Arbeitsplatz gearbeitet hatten und die nur diese eine staubgefährdete Tätigkeit ausgeübt hatten. Bezogen auf den unverbrennbaren Mineralstaub, bestätigen sich dabei grundsätzlich die früher (Otto[16]) schon angegebenen Quarzkonzentrationen von etwa 10—30 % im Lungenstaub der Porzelliner. Für den Vergleich standen insgesamt 40 Lungenstaube zur Verfügung mit gleichartiger, jahrzehntelanger Tätigkeit in der Porzellanindustrie, die in fast allen Fällen zu einer schweren Silikose mit dementsprechend hohen Gesamtstaubwerten geführt hatten.

Bei der Untersuchung der verschiedenen Berufsgruppen zeigten 10 untersuchte Porzellanbrenner einen prozentualen Quarzgehalt, der zwischen min. 8 % und max. 21 % schwankte, im Mittel aber bei 16 % lag. Dagegen lag der Mittelwert der Porzellandreher mit 10 % und einer Schwankung von 7 %—12 % etwas niedriger. Fünf Fälle aus der Steatit-Magnesia-Industrie zeigten den Mittelwert von 7 % bei Extremen von 5 %—11 %. Acht Masse- und Kugelmüller lieferten entsprechend der Heterogenität des Mahlgutes besonders divergierende Werte von 8 %—47 %. Die Abbildung zeigt darüber hinaus die Quarzgehalte einiger „normaler" Lungenstaube, bei denen also anatomisch weder eine Silikose vorlag noch eine berufliche Staubgefährdung zu ermitteln war. Prozentual ist der Quarzanteil dieser Normalstaube keinesfalls grundsätzlich niedriger, es sind allerdings nur sehr geringe Mengen von Staub in normalen Lungen abgelagert. Schwere Silikosen enthalten ein Vielfaches davon. S. Abb. 5.

Abb. 5: Gegenüberstellung des Quarzgehaltes von Stauben verschiedener Berufsgruppen (Quarzgehalt im unverbrennbaren Mineralrückstand)

Auf die Beziehung zwischen Lungenstaubmenge und Silikoseschwere für Silikosen aus der Porzellanindustrie ist in früheren Arbeiten nachhaltig hingewiesen worden (Otto [16]). Selbstverständlich sind diese Beziehungen nur dann reell, wenn hinsichtlich des Quarzgehaltes wenigstens annähernd gleichartige Lungenstaube verglichen werden. Dabei sind Schwankungen des Quarzanteils in der Größenordnung, wie sie die vorstehenden Untersuchungen zeigen, noch von untergeordneter Bedeutung. Ob allerdings 10 % oder 50 % Quarz im Lungenstaub vorhanden sind, ist bei gleicher Lungenstaubmenge für den biologischen Effekt nicht mehr ohne Belang. Schon der Vergleich der Extremwerte läßt erkennen, daß ein sehr quarzreicher Lungenstaub bereits in geringerer Menge eine Silikose mit konfluierenden Schwielen induziert als ein quarzarmer. Bei gleichartiger Staubqualität und insbesondere gleichwertigem Quarzanteil ist die absolute Lungenstaubmenge der für die Silikoseschwere entscheidende Faktor — bei sehr heterogenen Stauben kann die Bedeutung der absoluten Staubmenge zurücktreten gegenüber der Bedeutung einzelner Komponenten, in erster Linie des Quarzes. Ihm gebührt in der Kalkulation der schädigenden Agentien fraglos der Vorrang, womit allerdings nicht gesagt ist, daß alle anderen Staubkomponenten nach Art und Menge vernachlässigt werden können. Im Extremfall kann auch ein sicher inerter Staub mit dem Faktor „Menge" wirksam werden und knötchenförmige Depots induzieren — häufiger ist aber wohl der Fall, daß beides beteiligt und untrennbar verzahnt ist: die silikoseerzeugende Komponente einer geringen Quarzkonzentration und die depoterzwingende Masse einer inerten Staubkomponente.

Die vorstehenden Untersuchungen zeigen, daß die Differentialthermoanalyse für die Quarzbestimmung von Lungenstauben aus der keramischen Industrie als Methode gut geeignet ist. Das Verfahren erfordert eine Einarbeitung, kann

aber ohne weiteres von Hilfskräften durchgeführt werden. Die Sicherheit der Aussage ist eingeschränkt durch einen Minusfehler, der dadurch bedingt ist, daß unterhalb einer Korngröße von 2 $\mu$ ein Quarzanteil durch die DTA nicht mehr quantitativ erfaßt wird. Ergebnisse von Differentialthermoanalysen bei Lungenstauben sind darum immer Mindestwerte; durch eine zusätzliche phasenoptische Staubuntersuchung kann ermittelt werden, ob es sich um einen sehr feinkörnigen Staub handelt. Der Minusfehler ist in praxi selten größer als 4 %. In der gleichen Größenordnung liegen die Differenzen quantitativer röntgenographischer Bestimmungen verschiedener Untersucher.

**Zusammenfassung:**

Eine Erprobung der Differentialthermoanalyse zur quantitativen Quarzbestimmung in Lungenstauben ergab bei Testgemischen mit verschiedenen Partikelgrößen ($< 2\ \mu$, 2—6 $\mu$ und Feinheitsgrad XII) eine sichere untere Nachweisgrenze von 1 % Quarz bei Korngrößen $> 2\ \mu$. Als Inertsubstanz wurden Kaolin (1400° C gebrannt) und $Al_2O_3$ (1100° C gebrannt) verwendet. Ansteigende Quarzkonzentrationen ergaben im Durchschnitt einen kontinuierlichen Zuwachs der Zackenhöhe. Bei Korngrößen $< 2\ \mu$ konnte eine vorgegebene Quarzkonzentration nicht voll nachgewiesen werden. Geringe Lungenstaubmengen mit entsprechender Quarzkonzentration lassen sich ohne groben Fehler mit Inertsubstanz mischen, da bei Quarzkonzentrationen von mehr als 30 % die Fehlerabweichung größer ist als bei geringeren Quarzkonzentrationen. DTA-Bestimmungen sind immer Mindestwerte, im allgemeinen ist der Minusfehler bei Lungenstauben selten größer als 4 %.

Untersuchungen von bestimmten Berufsgruppen aus der keramischen Industrie zeigen Quarzanteile von 10—20 % im Lungenstaub. In der gleichen Konzentration kann ein Quarzanteil in normalen, nicht staubgefährdeten Erwachsenenlungen nachweisbar sein, die Gesamtstaubmenge in staubgefährdeten Lungen mit Silikose beträgt allerdings ein Vielfaches der normalen Lungenstaubmenge.

**Résumé:**

Une épreuve de l'analyse thermique différentielle pour le dosage qualitatif de quartz en poussières pulmonaires donnait à des mélanges de test avec de particules de différent ordre de grandeur ($< 2\ \mu$, 2—6 $\mu$ et un degré de finesse XII) une limite de preuve sûre inférieure de 1 % quartz à des granulométries $> 2\ \mu$. Kaolin (calciné à 1400° C) et $Al_2O_3$ (calcinée à 1100° C) ont été employés comme substance inerte. Des concentrations de quartz accroissantes causaient, en moyenne, un accroissement continué de l'hauteur de l'onde. A des granulométries $< 2\ \mu$ il n'était pas possible de mettre en évidence nettement une concentration de quartz donnée. De petites quantités de poussières pulmonaires peuvent être mélangées sans grosse erreur avec une substance inerte puisqu'à des concentrations de quartz de plus que de 30 % l'écart est plus grande qu'à de moindre concentrations de quartz. Les dosages par l'analyse thermique différentielle sont toujours des valeurs minima, en général, l'erreur minus à des poussières pulmonaires est rarement plus grande que de 4 %.

Des études de certains groupes d'occupés de l'industrie céramique montrent des portions de quartz de 10—20 % dans la poussière pulmonaire. Une portion de quartz peut être mise en évidence, en même concentration, dans des poumons normaux des adultes non exposés à la poussière, la quantité totale de poussières en poumons exposés à la poussière, atteints de silicose, est un multiple de la quantité de poussière d'un poumon normal.

**Summary:**

A testing of the differential thermal analysis for quantitative determination of quartz in lung dusts has given a sure inferior proof limit of 1 % quartz of different grain sizes (< 2 $\mu$, 2—6 $\mu$, and grade of fineness XII). Kaolin (calcined at 1400° C) and $Al_2O_3$ (calcined at 1100° C) are used as inert substance. Increasing quartz concentrations resulted in the average in a continuous increase of the height of wave. At grain sizes < 2 $\mu$ a given quartz concentration could not be verified completely. Small amounts of lung dusts with corresponding quartz concentrations can be mixed with inert substance without large error as the error deviation in quartz concentrations of more than 30 % is greater than in smaller quartz concentrations. DTA-determinations are always minimum values, generally the minus error in lung dusts is rarely greater than 4 %.

Examinations of certain occupational groups of the ceramic industry show quartz portions of 10—20 % in lung dusts. The quartz portions can be verified in the same concentration in normal lungs of adults non exposed to dust hazard though the total amount of dust in lungs exposed to dust hazard and with silicosis is a multiple of the normal amount of lung dust.

**Literatur**

1. A. F. Boyer, Influence of mechanical treatment on Quartz. Bull. Soc. franç. Minér., **77**, 1116—1125 (1954).
2. H. Le Chatelier, Über die Konstitution der Tone. Z. phys. Chem., 1 (1887), No. 7, S. 396—402; Bull. Soc. Chim., **47** (1887), S. 303 ff.
3. H. Le Chatelier, De l'action de la chaleur sur les argiles. Bull. Soc. Franç. Min., **10** (1887), S. 204—211.
4. H. Le Chatelier, Nouveau dispositif expérimental de la méthode de M. Saladin pour l'enrégistrement des points critiques. Rev. Mét., **1** (1904), S. 134 ff.
5. P. B. Dempster and P. D. Ritchie, Surface of finely—ground silica. Nature, Lond., **169**, 538—539 (1952).
6. P. B. Dempster and P. D. Ritchie, Physicochemical studies on dusts, V. J. appl. Chem., **3**, 182—192 (1953).
7. O. W. Flörke, Differentialthermoanalytische und röntgenographische Untersuchungen an feinstkörnigem Quarz. Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Band **38** (1961), H. 1, S. 30.
8. Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Staub- und Silikosebekämpfung im Steinkohlenbergbau, Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 490 (DK 622.8.07:628.511), 1958 Köln, Opladen Westdt. Verl. 4°.
9. U. Hofmann, Th. Ernst und A. Zwetsch, Vergleichende Prüfung der Verfahren zur quantitativen Mineralanalyse bei Tonen und Kaolinen. Fachausschußbericht Nr. 12 der Deutschen Keramischen Gesellschaft e. V. 1958.
10. N. S. Kurnakow, Eine neue Form des Registrierpyrometers. Z. anorg. Chem., **42** (1904), No. 2, S. 184—202.
11. H. Lehmann, S. S. Das und H. H. Paetsch, Die Differentialthermoanalyse. Tonindustrie-Zeitung u. Keramische Rundschau, 1. Beiheft 1954, Hermann Hübener Verlag Wilhelmshaven.
12. Robert C. Mackenzie, The differential thermal investigations of clays Mineralogical Society (Clay Minerals Group), London 1957 XII, 456 S.
13. H. Otto, Die Beziehungen der Lungenstaubmenge zum anatomischen Schweregrad der Silikose bei Porzellanarbeitern. Heft 3 Berufskrankheiten in der keramischen und Glas-Industrie 1958.
14. H. Otto und H. Breining, Die Silikose in der Porzellanindustrie (Bericht über die Auswertung von 723 Obduktionsfällen der Jahre 1945—1958). Heft 5 Berufskrankheiten in der keramischen und Glas-Industrie 1959.
15. H. Otto, Die Bedeutung der Lungenstaubmenge für die Silikose. Heft 7 Berufskrankheiten in der keramischen und Glas-Industrie 1960. Arbeitstagung in Bayreuth am 3. Oktober 1959.

16. H. Otto, Lungenstaubmenge und Silikoseschwere bei Porzellinern. Frankf. Z. Path. **70**, 676 (1960).
17. H. Otto und H. Winzer, Das Verhalten von Kohlen bei Formamidbehandlung und ihre Identifizierung. Frankf. Z. Path. **68**, 613 (1957).
18. O. Preining, J. A. Schedling und J. B. Wein, Zur quantitativen Differentialthermoanalyse quarzhaltiger Pulver. Wien Acta Phys. Austr. VIII (1953), Heft 1.
19. W. C. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc., **49** (1891), S. 347.
20. W. C. Roberts-Austen, Fourth report to the alloys research committee. Proc. Inst. Mech. Eng., 1897, S. 31.
21. W. C. Roberts-Austen, Fifth report to the alloys research committee. Proc. Inst. Mech. Eng., 1899, S. 35.
22. William J. Smothers und Yao Chiang, Differential thermal analysis, theory and practice. Chemical publishing Co., New York, N. Y. 212 Fifth Ave. (1958), 116.
23. K. Thomas und H. Stegemann, Die Staublungenerkrankungen Bd. 2, 172 (1954), Steinkopff-Verlag.
24. H. G. F. Winkler, Struktur und Eigenschaften der Kristalle, Springer-Verlag 1955.

*(Eingegangen am 1. März 1963)*

## Lebenslauf

Am 3. August 1934 wurde ich, Sohn des Zahnarztes Dr. Kurt Kahre und seiner Ehefrau, der Zahnärztin Elfriede Kahre, geb. Haupt, als erstes ihrer drei Kinder in Berlin-Spandau geboren.

Meine Kindheit verlebte ich in Berlin, besuchte dort — seit 1940 — die Volksschule und anschließend — seit 1945 — das Kant-Gymnasium zu Spandau, an dem ich am 2. Februar 1955 die Reifeprüfung bestand.

Das Studium der Medizin und Zahnmedizin begann ich im Sommersemester 1955 an der „Freien Universität" Berlin, setzte es in Heidelberg und Erlangen fort, wo ich nach dem Sommersemester 1958 beide Physika bestand.

Im gleichen Jahr heiratete ich Fräulein Evelyn Schulze-Schurig. Am 31. Juli 1959 wurde mein Sohn Andreas geboren. Mit Ausnahme des Sommersemesters 1960, in dem ich an der FU Berlin studierte, betrieb ich das klinische Studium in Erlangen, wo ich am 21. März 1962 mein medizinisches, am 30. Mai 1962 mein zahnmedizinisches Staatsexamen bestand und die Approbation als Zahnarzt erhielt.

Vom 15. Juli 1962 bis zum 15. Februar 1963 arbeitete ich als Medizinalassistent im Pathologisch-Anatomischen Institut, vom 16. Februar 1963 an der Medizinischen Klinik der Universität Erlangen-Nürnberg.